

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Patordeneigentum

Int. Cl.:

A 01 n, 9/02  
A 01 n, 21/00  
C 07 c, 133/00

Deutsche Kl.:

451, 9/02  
451, 21/00  
12 o, 17/01

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

## Offenlegungsschrift 2246 282

Aktenzeichen: P 22 46 282.4

Anmeldetag: 21. September 1972

Offenlegungstag: 29. März 1973

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

23. September 1971

3. August 1972

16. August 1972

(33)

Land:

Schweiz

(31)

Aktenzeichen:

13990-71

11518-72

12125-72

(54)

Bezeichnung:

Verwendung von Kobaltsalzen

(61)

Zusatz zu:

—

(62)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

CIBA-Geigy AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.;  
Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.; Patentanwälte,  
8000 München

(72)

Als Erfinder benannt:

Werndl, Alfred, Dr., Basel. (Schweiz)

DT 2246 282

JANUARI 1973

● 2.73 309 813/1207 15/100

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann  
Dr. R. Koenigsberger - Dipl. Phys. R. Holzbauer  
Dr. F. Zumstein jun.  
Patentanwälte  
8 München 2, Bräuhausstraße 4/III

Case 5-7747/1-3/=

Verwendung von Kobaltsalzen

Die vorliegende Erfindung betrifft synergistische Mischungen von nicht phytotoxischen Kobalt-II-salzen mit 3-Phenyl-carbazinsäureestern und ihre Verwendung zur Schädlingsbekämpfung, insbesondere zur Bekämpfung von Vertretern der Abteilung Thallophyta.

In der U.S. Patentschrift Nr. 2.920.994 werden unter anderen Phenylcarbazinsäureester und ihre Wirkung gegen Rost-Pilze beschrieben.

Wie im Artikel in Nature 179, 217-18, 1955 (vgl. C.A. 51,7517h) beschrieben, werden Khapli-Weizen-setzlinge durch Behandlung mit Kobalt eher anfälliger als ohne Behandlung gegen eine gewisse Sorte von Rost.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass im Falle der erfindungsgemässen Mischungen die an sich fungizid ungenügend wirksamen Kobalt-II-Salze die fungizide Wirkung der 3-Phenylcarbazinsäureester in unvorausschbarem

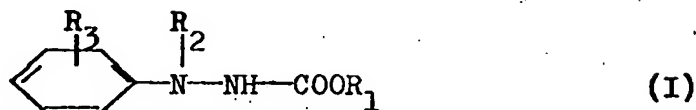
309813/1207

BAD ORIGINAL

2246282

Masse erhöhen.

Die erfindungsgemässen Mischungen bestehen aus nicht phytotoxischen Kobalt-II-salzen mit 3-Phenylcarbazinsäureestern der Formel



worin

$R_1$   $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Halogen- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Cyanäthyl, ( $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy)-äthyl, Hydroxyäthyl, Phenoxyäthyl, Allyloxyäthyl, Aethylthioäthyl, (Diäthylamino)-äthyl,  $C_3$ - $C_8$ -Alkenyl, Phenyl, 4-Chlor-2-nitrophenyl, 4-Nitrobenzyl, Benzyl, Phenäthyl oder  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, Cyclohexyl-methyl, 2-Methylcyclohexyl, 2,5-Dimethylcyclohexyl, 2-Chlorcyclohexyl, 1-(Cyclohex-3-enyl)-prop-2-ynyl oder Bicyclo[2,2,1]-3-hydroxymethyl-hept-5-en-2-yl-methyl,

$R_2$  Wasserstoff oder Methyl und

$R_3$  Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Methoxy oder Amino bedeuten, im Gewichtverhältnis Ester zu Salz von 2:1 bis 1:2, zusammen mit geeigneten Trägern und/oder andern Zuschlagstoffen.

Als Alkylreste kommen geradkettige und verzweigte Reste wie z.B. der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl, n-Butyl-, sek-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Oktylrest und ihre Isomeren in Betracht.

309813/1207

BAD ORIGINAL

2246282

Als Alkoxy-Teil eines Alkoxyäthylrestes kommen der Methoxy-, Aethoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy- oder n-Butoxyrest in Frage.

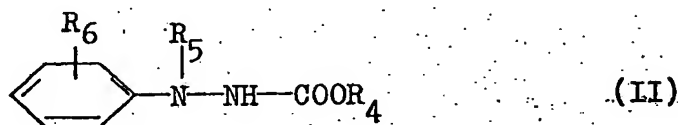
Unter Halogenalkylreste sind durch Fluor, Chlor oder Brom ein- bis dreifach substituierte Alkylreste zu verstehen. Beispiele solcher Reste sind u.a. der 2-Chloräthyl-, 2-Fluoräthyl-, 4-Chlorbutyl-, 2,2,2-Trichloräthyl-, 2-Bromäthylrest.

Als Alkenylreste kommen geradkettige oder verzweigte Reste in Betracht wie z.B. der Allyl-, Crotyl-, Methallyl-, 1-Methylprop-2-enyl-, Pent-4-enyl-, Hex-5-enyl-, Hept-6-enyl-, oder Okt-7-enylrest und ihre Isomeren.

Als Cycloalkylreste kommen der Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- oder Cyclooctylrest.

Als nicht phytotoxische Kobalt-II-Salze kommen insbesondere  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Co-Hydroxycarbonat, Co-Citrat und  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in Frage.

Zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen eignen sich aufgrund ihrer besonders guten Wirkung Mischungen von Kobalt-II-Salzen mit 3-Phenylcarbaminsäureestern der Formel



worin

$\text{R}_4$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -Alkenyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkyl oder Benzyl und

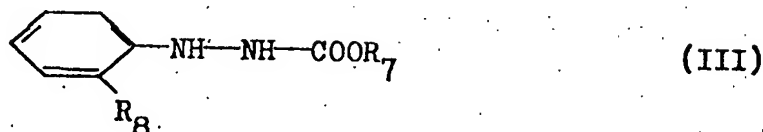
$\text{R}_5$  Wasserstoff oder Methyl und

$\text{R}_6$  Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro oder Methyl bedeuten.

309813/1207  
BAD ORIGINAL

2246282

Von diesen sind Mischungen von Kobalt-II-Salzen mit Verbindungen der Formel



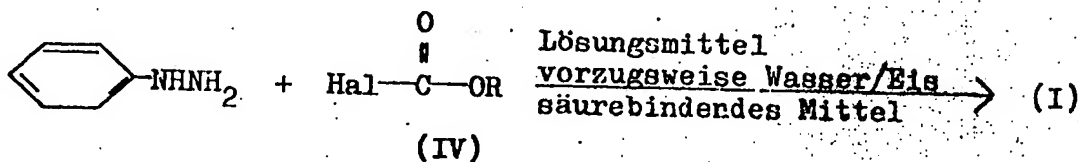
worin

$\text{R}_7$  Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, sek-Butyl, Isobutyl, Allyl oder Benzyl und

$\text{R}_8$  Wasserstoff oder Methyl bedeuten, als hervorragend wirksam von besonderer Bedeutung.

Das Gewichtverhältnis Ester zu Salz in der Mischung von 1:1 bis 1:1,5 ist für die Wirkung bevorzugt.

Die Verbindungen der Formel I können in an sich bekannter Weise durch folgende Reaktion, vorzugsweise mit äquimolaren Mengen der Edukte hergestellt werden; es kann jedoch auch ein Ueberschuss eines der beteiligten Reaktionspartner angewandt werden.



In der Formel IV hat R die für die Formel I angegebene Bedeutung und Hal steht für Fluor, Chlor, Brom oder Jod, insbesondere für Chlor oder Brom. Als säurebindende Mittel kommen beispielsweise folgende Basen in Betracht: tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Dimethylanilin, Pyridin, Pyridinbasen; anorganische Basen wie Hydroxide,

309813/1207

BAD ORIGINAL

2246282

Carbonate, von Alkali- und Erdalkalimetallen, vorzugsweise Natrium- und Kaliumkarbonat und Alkoholate von Alkalimetallen, vorzugsweise Natriumalkoholat. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$ - $10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei  $-10^{\circ}$ - $0^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt.

Die Ausgangsstoffe der Formel IV sind teilweise bekannt oder können analog bekannten, in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Einige der erfindungsgemässen Mischungen zeigen synergistische Wirkung gegen Bakterien. Sie sind aber vor allem gegen pflanzenpathogene Pilze an verschiedenen Kulturpflanzen, wie Getreide, Mais, Reis, Gemüse, Zierpflanzen, Obstarten, Reben, Feldfrüchten etc.,

Diese erfindungsgemässen Mischungen zeigen ebenfalls eine fungitoxische Wirkung bei Pilzen, die die Pflanzen vom Boden her angreifen und teilweise Tracheomycose verursachen.

Insbesondere können aber die erfindungsgemässen Mischungen zur Behandlung von Saatgut, Früchten, Knollen, etc. zum Schutze vor Pilzinfektionen, beispielsweise durch Brandpilze aller Art eingesetzt werden.

Dank ihrer bioziden Eigenschaften eignen sich diese Mischungen zur Desinfektion und zum Schützen verschiedenartiger Materialien vor dem Befall durch Bakterien und Pilze. Hierbei erweist es sich als besonders vorteilhaft, dass die erfindungsgemässen Mischungen im Gegensatz zu den handelsüblichen Quecksilber-Verbindungen gegenüber Warmblütern, bei den Konzentrationen, wie sie für die Pilzkontrolle erforderlich sind, unbedenklich sind und keine giftigen Nebenerscheinungen aufweisen.

BAD ORIGINAL

309813-1207

9/7/07, EAST Version: 2.1.0.14

Die erfindungsgemässen Mischungen können für sich allein oder zusammen mit geeigneten Trägern und/oder Zuschlagstoffen eingesetzt werden. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen wie z.B. natürlichen oder regenerierten Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- und/oder Düngemitteln.

Zur Applikation können diese Mischungen zu Stäubemitteln, Granulaten, Dispersionen, Sprays, Lösungen oder Aufschlämmungen in üblicher Formulierung, die in der Applikationstechnik zum Allgemeinwissen gehört, verarbeitet werden.

Die Herstellung solcher Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen von Wirkstoffen der Formel I mit den geeigneten Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den Wirkstoffen inerten Dispergier- oder Lösungsmitteln. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden:

BAD ORIGINAL

309813/1207-40 C40

2246282

festе Aufarbeitungsformen:      Stäubemittel, Streumittel,  
Granulate, Umhüllungsgranulate,  
Imprägnierungsgranulate und  
Homogengranulate

flüssige Aufarbeitungsformen:

a) in Wasser dispergierbare

Wirkstoffkonzentrate:      Spritzpulver (wetttable powders),  
Pasten, Emulsionen;

b) Lösungen

Zur Herstellung fester Aufarbeitungsformen (Stäubemittel, Streumittel) werden die Wirkstoffe mit festen Trägerstoffen vermischt. Als Trägerstoffe kommen zum Beispiel Kaolin, Talkum, Bolus, Löss, Kreide, Kalkstein, Kalkgries, Attapulgit, Dolomit, Diatomeenerde, gefällte Kieselsäure, Erdalkalisilikate, Natrium- und Kaliumaluminiumsilikate (Feldspäte und Glimmer), Calcium- und Magnesiumsulfate, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoff, gemahlene pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrindenmehl, Holzmehl, Nusschalenmehl, Cellulosepulver, Rückstände von Pflanzenextrakten, Aktivkohle etc., je für sich oder als Mischungen untereinander in Frage.

Granulate lassen sich sehr einfach herstellen, indem man einen Wirkstoff der Formel I in einem organischen Lösungsmittel löst und die so erhaltene Lösung auf ein granuliertes Mineral, z.B. Attapulgit,  $\text{SiO}_2$ , Granicalcium, Bentonit usw. aufbringt und dann das organische Lösungsmittel wieder verdampft.

Es können auch Polymerengranulate dadurch hergestellt werden, dass die Wirkstoffe der Formel I mit polymerisierbaren

309813/1207

BAD ORIGINAL



2246282

Verbindungen vermischt werden (Harnstoff/Formaldehyd; Dicyandiamid Formaldehyd; Melamin/Formaldehyd oder andere), worauf eine schonende Polymerisation durchgeführt wird, von der die Aktivsubstanzen unberührt bleiben, und wobei noch während der Gelbildung die Granulierung vorgenommen wird. Günstiger ist es, fertige, poröse Polymerengranulate (Harnstoff/Formaldehyd, Polyacrylnitril, Polyester und andere) mit bestimmter Oberfläche und günstigem voraus bestimmtem Adsorptions/Desorptionsverhältnis mit den Wirkstoffen z.B. in Form ihrer Lösungen (in einem niedrig siedenden Lösungsmittel) zu imprägnieren und das Lösungsmittel zu entfernen. Derartige Polymerengranulate können in Form von Mikrogranulaten mit Schüttgewichten von vorzugsweise 300 g/Liter bis 600 g/Liter auch mit Hilfe von Zerstäubern ausgebracht werden. Das Zerstäuben kann über ausgedehnte Flächen von Nutzpflanzenkulturen mit Hilfe von Flugzeugen durchgeführt werden.

Granulate sind auch durch Kompaktieren des Trägermaterials mit den Wirk- und Zusatzstoffen und anschliessendem Zerkleinern erhältlich.

Diesen Gemischen können ferner den Wirkstoff stabilisierende Zusätze und/oder nichtionische, anionaktive und kationaktive Stoffe zugegeben werden, die beispielsweise die Haftfestigkeit der Wirkstoffe auf Pflanzen und Pflanzenteilen verbessern (Haft- und Klebemittel) und/oder eine bessere Benetzbarkeit (Netzmittel) sowie Dispergierbarkeit (Dispergatoren) gewährleisten.

Beispielsweise kommen folgende Stoffe in Frage: Olein/Kalk-Mischung, Cellulosederivate (Methylcellulose, Carboxymethylcellulose), Hydroxyäthylenglykoläther von Mono- und Dialkylphenolen mit 5-15 Äthylenoxidresten pro Molekül und 8-9 Kohlenstoffatomen

BAD ORIGINAL 309813/1207

2246282

im Alkylrest, Ligninsulfonsäure, deren Alkali- und Erdalkalisalze, Polyäthylenglykoläther (Carbowachs), Fettalkoholpolyglykoläther mit 5-20 Äthylenoxidresten pro Molekül und 8-18 Kohlenstoffatomen im Fettalkoholteil, Kondensationsprodukte von Äthylenoxid, Propylenoxid, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Kondensationsprodukte von Harnstoff/Formaldehyd sowie Latex-Produkte.

In Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate, d.h. Spritzpulver (wetable powders) Pasten und Emulsionskonzentrate stellen Mittel dar, die mit Wasser auf jede gewünschte Konzentration verdünnt werden können. Sie bestehen aus Wirkstoff, Trägerstoff, gegebenenfalls den Wirkstoff stabilisierenden Zusätzen, oberflächenaktiven Substanzen und Antischaummitteln und gegebenenfalls Lösungsmitteln.

Die Spritzpulver (wetable powders) und Pasten werden erhalten, indem man die Wirkstoffe mit Dispergiermitteln und pulverförmigen Trägerstoffen in geeigneten Vorrichtungen bis zur Homogenität vermischt und vermahlt. Als Trägerstoffe kommen beispielsweise die vorstehend für die festen Aufarbeitungsformen erwähnten in Frage. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Trägerstoffe zu verwenden. Als Dispergatoren können beispielsweise verwendet werden: Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und sulfonierten Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd sowie Alkali-, Ammonium- und Erdalkalisalze von Ligninsulfonsäure, weiter Alkylarylsulfonate, Alkali- und Erdalkalimetallsalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Fettalkoholsulfate, wie Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole,

309813/1207 BAD ORIGINAL

Octadecanole und Salze von sulfatierten Fettalkoholglykoläthern, das Natriumsalz von Oleylmethyлтаurid, ditertiäre Äthylenglykole, Dialkyldilaurylammoniumchlorid und fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze.

Als Antischaummittel kommen zum Beispiel Siliconöle in Frage.

Die Wirkstoffe werden mit den oben aufgeführten Zusätzen so vermischt, vermahlen, gesiebt und passiert, dass bei den Spritzpulvern der feste Anteil eine Korngrösse von 0,02 bis 0,04 und bei den Pasten von 0,03 mm nicht überschreitet. Zur Herstellung von Emulsionskonzentraten und Pasten werden Dispergiermittel, wie sie in den vorangehenden Abschnitten aufgeführt wurden, organische Lösungsmittel und Wasser verwendet. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Alkohole, Benzol, Xylole, Toluol, Dimethylsulfoxid und im Bereich von 120 bis 350°C siedende Mineralölfractionen in Frage. Die Lösungsmittel müssen praktisch geruchlos, nicht phytotoxisch und den Wirkstoffen gegenüber inert sein.

Ferner können die erfindungsgemässen Mittel in Form von Lösungen angewendet werden. Hierzu wird der Wirkstoff bzw. werden mehrere Wirkstoffe der allgemeinen Formel I in geeigneten organischen Lösungsmitteln, Lösungsmittelgemischen oder Wasser gelöst. Als organische Lösungsmittel können aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, deren chlorierte Derivate, Alkylnaphthaline, Mineralöle allein oder als Mischung untereinander verwendet werden.

Der Gehalt an Wirkstoff in den oben beschriebenen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 95%, dabei ist zu erwähnen, dass bei der Applikation aus dem Flugzeug oder mittels anderer geeigneter Applikationsgeräte Konzentrationen bis zu 99,5% oder sogar reiner

309813/1207

BAD ORIGINAL

2246282

Wirkstoff eingesetzt werden können.

Die Wirkstoffe der Formel I können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

Stäubemittel: Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile Wirkstoff  
95 Teile Talkum;
- b) 2 Teile Wirkstoff  
1 Teil hochdisperse Kieselsäure,  
97 Teile Talkum

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen.

Granulat: Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff  
0,25 Teile Epichlorhydrin,  
0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,  
3,50 Teile Polyäthylenglykol  
91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3 - 0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht und anschliessend das Aceton im Vakuum verdampft.

Spritzpulver: Zur Herstellung eines a) 40%igen, b) und c) 25%igen d) 10 %igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

309813/1207

BAD ORIGINAL

- a) 40 Teile Wirkstoff 2246282  
5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,  
1 Teil Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,  
54 Teile Kieselsäure;
- b) 25 Teile Wirkstoff  
4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,  
1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-  
Gemisch (1:1),  
1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,  
19,5 Teile Kieselsäure,  
19,5 Teile Champagne-Kreide,  
28,1 Teile Kaolin;
- c) 25 Teile Wirkstoff  
2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthylen-äthanol,  
1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-  
Gemisch (1:1),  
8,3 Teile Natriumaluminumsilikat,  
16,5 Teile Kieselgur,  
46 Teile Kaolin;
- d) 10 Teile Wirkstoff  
3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten  
Fettalkoholsulfaten,  
5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,  
82 Teile Kaolin.

Die erfindungsgemässen Mischungen werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlagstoffen innig vermisch und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen. 309813/1207

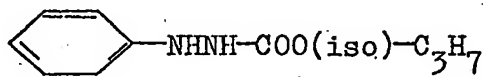
BAD ORIGINAL

Beispiel 1

N-Phenylcarbazinisopropylester

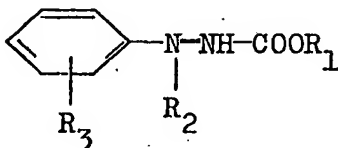
Zu einer Mischung von 21,6 g Phenylhydrazin und 16 g Pyridin in Eis werden unter Rühren 24,4 g Chlorameisensäureisopropylester zugetropft, wobei unter Entstehung eines gelben, sirupösen Übergangszustandes, unter weiterer Eiszugabe und Rühren Erstarrung eintritt.

Nach dem Abnutschen, Nachwaschen mit viel kaltem Wasser und Trocknen erhält man die Verbindung der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 85-86°C.

Analog werden auch die folgenden Verbindungen hergestellt:



2246282

$R_1$	$R_2$	$R_3$	Physikalische Daten
$C_2H_5$	H	H	Smp. 80-82°C
$-CH_2-CH_2-CH_3$	H	H	Smp. 75-76°C
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	H	H	Smp. 68-69°C
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ -CH-CH_2-CH_3 \end{array}$	H	H	Smp. 62-63°C
$-CH_2-CH \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{array}$	H	H	Smp. 76-77°C
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	H	H	Smp. 59-60°C
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ -CH-CH_2-CH_2-CH_3 \end{array}$	H	H	Smp. 38-44°C
$-CH_2-CH_2-CH \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{array}$	H	H	Smp. 65-69°C
$-CH_2-CH=CH_2$	H	H	Smp. 58,5-59,6°C
$-CH_3$	H	H	Smp. 112-114,5°C
$-CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	Smp. 92-93,5°C
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	H	H	Smp. 52-53°C
$\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \\   \\ CH_2-CH_3 \end{array}$	H	H	Sdp. 203-204°C/6 Torr
$-\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	Smp. 116-118°C
$\begin{array}{c} NO_2 \\   \\ -\text{C}_6\text{H}_4-Cl \end{array}$	H	H	Smp. 133-134°C

309813/1207

BAD ORIGINAL

2246282

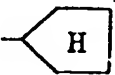

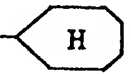
$R_1$	$R_2$	$R_3$	Physikalische Daten
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3(^+ ) \end{array}$	H	H	Smp. 61,5-62,7°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3(-) \end{array}$	H	H	Smp. 61,5-62,7°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 49-51°C
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	H	H	Smp. 45-46,7°C
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	H	H	Smp. 52-53,5°C
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 40-42,5°C Sdp. 145-146°C/0,05 Torr
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$	H	H	Smp. 98-99°C
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{F}$	H	H	Smp. 69-70°C
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	H	H	Smp. 72-75°C
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H	H	Smp. 66-68°C
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	H	H	Smp. 58,5-60,5°C
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	H	H	Smp. 111-115°C
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	H	H	Smp. 101-109°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 140-150°C/0,02 Torr
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 49-50,5°C

309813/1207

BAD ORIGINAL


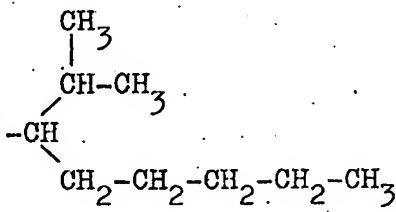
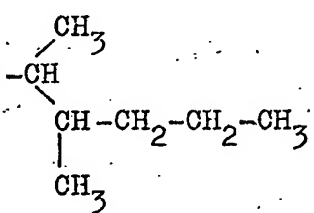
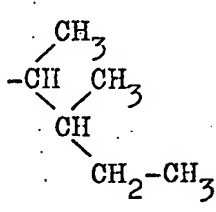
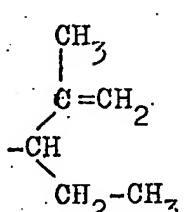
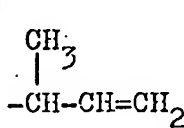
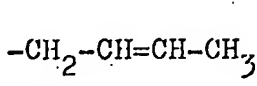
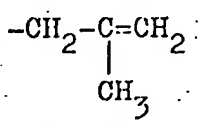
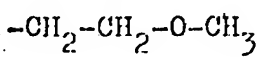
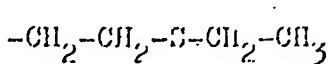


2248282

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Physikalische Daten
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 34,5-37,5°C Sdp. 161-163°C/0,15 Torr
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 85-86°C
$\begin{array}{c} -\text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 76-80,5°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 56-58°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH} < \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 55,5-58°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 43-44°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 33-36,5°C
	H	H	Smp. 86-88°C
	H	H	Smp. 99-101°C
	H	H	Smp. 75-77°C

309813/1207

BAD ORIGINAL

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Physikalische Daten
	H	H	Sdp. 165-167°C/0,1 Torr
	H	H	Sdp. 135-140°C/0,01 Torr
	H	H	Smp. 74-77,5°C
	H	H	Sdp. 162-165°C/0,3 Torr
	H	H	Sdp. 140-150°C/ 0,05-0,1 Torr
	H	H	Smp. 57-58,5°C
	H	H	Smp. 51-52°C
	H	H	Smp. 63-66,5°C
	H	H	Smp. 97-99°C
	H	H	Smp. 52-53°C

309813/1207

BAD ORIGINAL

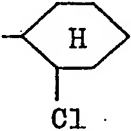
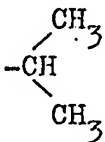
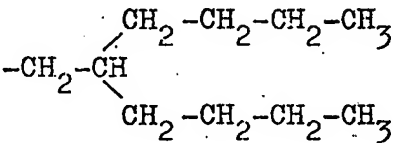
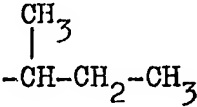
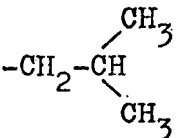
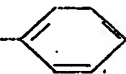
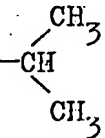
2246282 18 -

$R_1$	$R_2$	$R_3$	Physikalische Daten
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	H	H	Smp. 103-106°C
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	H	H	Smp. 69-70°C
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	Smp. 87-89°C
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	H	H	Smp. 40-43,5°C
$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ -\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	H	H	Smp. 120-145°C/0,1 Torr
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cyclohexene ring} \\   \\ \text{HOCH}_2 \end{array}$	H	H	Smp. 111-116°C
$-\text{CH}_2-\text{Cyclohexane ring}$	H	H	Smp. 105-107°C
$\begin{array}{c} \text{Cyclohexane ring} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 62,5-70°C
$\begin{array}{c} \text{Cyclohexane ring} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	H	Smp. 111-114,5°C

309813/1207

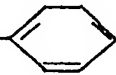
BAD ORIGINAL

9/7/07, EAST Version: 2.1.0.14

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Physikalische Daten
	H	H	Smp. 99-102°C
	CH <sub>3</sub>	H	Sdp. 86-92°C/ 0,06-0,08 Torr
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Sdp. 62-68°C/0,04 Torr
	H	2-OCH <sub>3</sub>	Smp. 55-57°C
	H	2-CH <sub>3</sub>	Smp. 69-71°C
	H	2-CH <sub>3</sub>	Smp. 95-96°C
-CH <sub>3</sub>	H	2-CH <sub>3</sub>	Smp. 59-61°C
	H	2-CH <sub>3</sub>	Smp. 95-99°C
	H	2-CH <sub>3</sub>	Smp. 96-98°C
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	2-CH <sub>3</sub>	Smp. 71-72,5°C
-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	H	2-CH <sub>3</sub>	Smp. 67-71°C
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	2-OCH <sub>3</sub>	Smp. 95-97°C
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>	Smp. 82-84°C

30981371207

BAD ORIGINAL

$R_1$	$R_2$	$R_3$	Physikalische Daten
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	4-CH <sub>3</sub>	Smp. 99-101°C
-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>	Smp. 79-82°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	3-NO <sub>2</sub>	Smp. 86-87,5°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	3-CH <sub>3</sub>	Smp. 89-90°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	3-Cl	Smp. 88-90,5°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	H	3-Br	
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - 	H	H	
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	3-NH <sub>2</sub>	
-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	H	3-CH <sub>3</sub>	Smp. 54-55°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	3-CH <sub>3</sub>	Smp. 97-99°C

309813/1207,  
BAD ORIGINAL

2246282

Beispiel 2

Synergistische Wirkung von erfindungsgemässen  
Mischungen als Saatgutbeizmittel

Es wurden Saatgutfeuchtbeizen der folgenden Zusammensetzung  
formuliert; wobei die Mengenverhältnisse, Gewichtsverhältnisse  
sind:

A) 30 % Wirkstoff der Formel I

35 % Dimethylsulfoxyd

35 % Aethanol

100 %

B) 15 % Wirkstoff der Formel I

15 %  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

35 % Dimethylsulfoxyd

35 % Aethanol

100 %

C) 30 %  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

35 % Dimethylsulfoxyd

35 % Aethanol

100 %

Testmethode:

Natürlich mit Fusarium nivale infizierte Roggenkörner wurden in  
einer Aufwandmenge von 0,2 ml bzw. 0,2 g Beize pro 100 g Körner  
gebeizt. Dabei wurden 100 g Saatgut in einer 1-Liter Weithals-  
flasche vorgelegt und mit 0,2 ml Beize A, B oder C versetzt. Die  
Flasche wurde anschliessend mit einem Gummistopfen verschlossen  
und kräftig geschüttelt bis an der Wand keine Beize mehr zu sehen  
war, das so beizte Saatgut wird während 3 Tagen stehen gelassen.

3098 13/1207

BAD ORIGINAL

2246282

In vier Petrischalen mit Nähragar nach Winkelmann aus einem Pepton-Malzextrakt wurden pro Beize je 25 Körner ausgelegt und bei Zimmertemperatur (20-24°C) 3 Tage lang inkubiert. Dann erfolgte die 1. Bonitierung. Die zweite erfolgte am fünften Tag. Als "Befall" wurden Körner gewertet, an denen Pilzmycel sichtbar war.

Die unbehandelte Kontrolle hatte dabei einen Befall von etwa 20%.

Resultate:

Wirkstoff	Fusariumbefall der ausgelegten Körner am 4. Tag (Zahl vor dem Diagonalstrich) bzw. 5. Tag (Zahl hinter dem Diagonalstrich) in Relativprozenten, d.h. unbehandelte Kontrolle = 100% Befall			
	Beize	A	B	C
N-Phenylcarbaminsäureisopropylester		43/47	6/7	20/48
N-Phenylcarbaminsäure(n)-propylester		42/52	2/7	20/48
N-Phenylcarbaminsäure-(n)-butylester		49/56	10/15	20/48
N-Phenylcarbaminsäure-sek.-butylester		62/67	9/12	20/48
N-Phenylcarbaminsäure-(n)-pentylester		43/51	14/18	20/48
N-Phenylcarbaminsäure-allylester		32/95	10/35	20/48
N-Phenylcarbaminsäure-cyclohexylester		76/83	4/10	20/48
N-Phenylcarbaminsäure-äthylester		35/42	11/17	20/48
N-Phenylcarbaminsäure sek. amylester		53/43	7/11	32/42

309813/1207

BAD ORIGINAL

2246282<sup>-23</sup> -

Wirkstoff	Fusariumbefall der ausgelegten Körner am 4. Tag (Zahl vor dem Diagonalstrich) bzw. 5. Tag (Zahl hinter dem Diagonalstrich) in Relativprozenten, d.h. unbehandelte Kontrolle = 100% Befall			
	Beize	A	B	C
N-Phenylcarbazinsäure-(n)-octylester		65/81	25/29	32/42
N-Phenylcarbazinsäure-isobutylester		48/55	7/11	32/42
N-Phenylcarbazinsäure-benzylester		56/67	17/21	32/42
N-Phenylcarbazinsäure-n-hexylester		37/47	14/18	32/42
N-Phenylcarbazinsäure-iso-hexylester		43/50	17/23	32/42
N-Phenylcarbazinsäure-phenylester		58/63	23/26	32/42
N-Phenylcarbazinsäure-gärungs-amylester (-)		40/51	11/15	32/42
N-Phenylcarbazinsäure-isoamylester		41/52	18/19	32/42
N-Phenylcarbazinsäure-sek-octylester		51/58	14/19	32/42

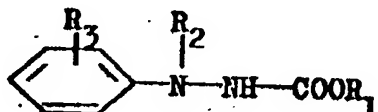
309813/1207

BAD ORIGINAL



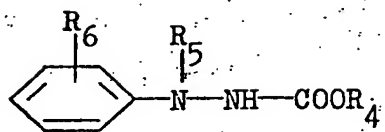
Patentansprüche

1. Synergistische Mischungen bestehend aus einem nicht phytotoxischen Kobalt-II-salz und einem 3-Phenylcarbasinsäureester der Formel



worin

- $R_1$   $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Halogen- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Cyanäthyl, ( $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy)-Äthyl, Hydroxyäthyl, Phenoxyäthyl, Allyloxyäthyl, Äthylthioäthyl, (Diäthylamino)-Äthyl,  $C_3$ - $C_8$ -Alkenyl, Phenyl, 4-Chlor-2-nitrophenyl, 4-Nitrobenzyl, Benzyl, Phenyläthyl oder  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, Cyclohexyl-methyl, 2-Methylcyclohexyl, 2,5-Dimethylcyclohexyl, 2-Chlorcyclohexyl, 1-(Cyclohex-3-enyl)-prop-2-ynyl oder Bicyclo[2,2,1]-3-hydroxymethyl-hept-5-en-2-yl-methyl,
- $R_2$  Wasserstoff oder Methyl und
- $R_3$  Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Methoxy oder Amino bedeuten, im Gewichtverhältnis Ester zu Salz von 2:1 bis 1:2, zusammen mit geeigneten Trägern und/oder andern Zuschlagstoffen.
2. Mischungen gemäss Patentanspruch 1, worin das Gewichtverhältnis Ester zu Salz 1:1 bis 1:1,5 beträgt.
3. Mischungen gemäss Patentanspruch 1, bestehend aus einem nicht phytotoxischen Kobalt-II-salz und einem 3-Phenylcarbasinsäureester der Formel



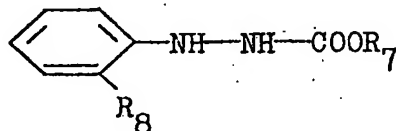
worin

$R_4$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl oder Benzyl  
und

$R_5$  Wasserstoff oder Methyl und

$R_6$  Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro oder Methyl bedeuten.

4. Mischungen gemäss Patentanspruch 3 bestehend aus einem nicht phytotoxischen Kobalt-II-salz und einem 3-Phenylcarbazinsäure-ester der Formel

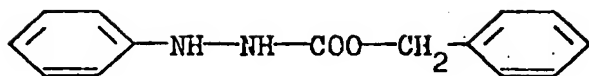


worin

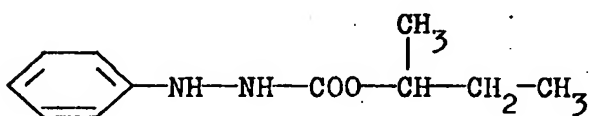
$R_7$  Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, sek.-Butyl, Isobutyl, Allyl oder Benzyl und

$R_8$  Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

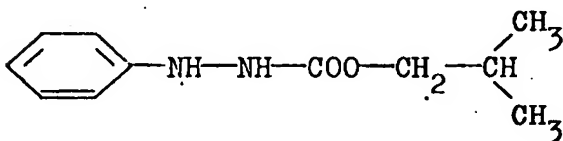
5. Mischungen gemäss Patentanspruch 4 bestehend aus einem nicht phytotoxischen Kobalt-II-salz und der Verbindung der Formel



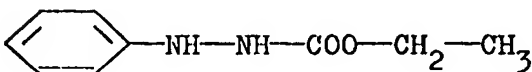
6. Mischungen gemäss Patentanspruch 4 bestehend aus einem nicht phytotoxischen Kobalt-II-salz und der Verbindung der Formel



7. Mischungen gemäss Patentanspruch 4 bestehend aus einem nicht phytotoxischen Kobalt-II-salz und der Verbindung der Formel



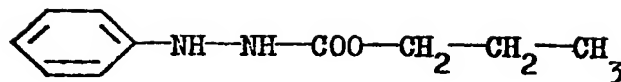
8. Mischungen gemäss Patentanspruch 4 bestehend aus einem nicht phytotoxischen Kobalt-II-salz und der Verbindung der Formel



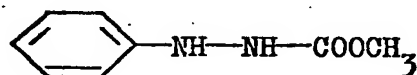
9. Mischungen gemäss Patentanspruch 4 bestehend aus einem nicht phytotoxischen Kobalt-II-salz und der Verbindung der Formel

309813/1207

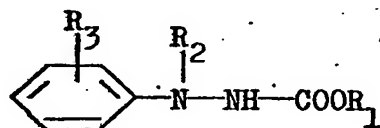
BAD ORIGINAL



10. Mischungen gemäss Patentanspruch 4 bestehend aus einem nicht phytotoxischen Kobalt-II-salz und der Verbindung der Formel



11. Verwendung von Mischungen bestehend aus einem nicht phytotoxischen Kobalt-II-salz und einem Phenylcarbazinsäureester der Formel



worin

$R_1$   $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Halogen- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Cyanäthyl, ( $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy)-äthyl, Hydroxyäthyl, Phenoxyäthyl, Allyloxyäthyl, Aethylthioäthyl, (Diäthylamino)-äthyl,  $C_3$ - $C_8$ -Alkenyl, Phenyl, 4-Chlor-2-nitrophenyl, 4-Nitrobenzyl, Benzyl, Phenäthyl oder  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, Cyclohexyl-methyl, 2-Methylcyclohexyl, 2,5-Dimethylcyclohexyl, 2-Chlorcyclohexyl, 1-(Cyclohex-3-enyl)-prop-2-ynyl oder Bicyclo[2,2,1]-3-hydroxymethyl-hept-5-en-2-yl-methyl,

$R_2$  Wasserstoff oder Methyl und

309813/1207

BAD ORIGINAL

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Methoxy oder Amino bedeuten, im Gewichtverhältnis Ester zu Salz von 2:1 bis 1:2, zur Bekämpfung von Vertretern der Abteilung Thallophyta.

12. Verwendung gemäss Patentanspruch 11 zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen.

13. Verwendung gemäss Patentanspruch 11 als Saatgutbeizmittel.

PO 3.35 JA/ps

**309813/1207**

**BAD ORIGINAL**

DERWENT-ACC-NO: 1973-19917U

DERWENT-WEEK: 200395

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Synergistic mixts of cobalt salts  
and 3-phenylcarbazinic  
acid - esters - with fungicidal  
activity

PRIORITY-DATA: 1972CH-0012125 (August 16, 1972) , 1971CH-  
0013990 (September 23,  
1971) , 1972CH-0011518 (August 3, 1972)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

**DE 2246282 A**

N/A

000 N/A

INT-CL (IPC): A01N009/02, A01N021/00 , C07C133/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2246282A

BASIC-ABSTRACT:

Synergistic fungicidal mixts. contain non-phytotoxic Co<sup>2+</sup>  
salts and cpds. of  
formula (I): (where R<sub>1</sub> is 1-8C alkyl, 1-4C haloalkyl,  
RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (where R is CN,  
3-6C alkoxy, OH, PhO, allyloxy, EtS, Et<sub>2</sub>N), 3-8C alkenyl,  
Ph,  
4-chloro-2-nitrophenyl, 4-nitrobenzyl, benzyl, phenethyl,  
3-8C cycloalkyl,  
cyclohexylmethyl, 2-methylcyclohexyl, 2-chlorocyclohexyl,  
1-(cyclohex-3-enyl)prop-2-ynyl or bicyclo 2,2,1 -3-  
hydroxymethylhept-5-en-  
-2-ylmethyl; R<sub>2</sub> is H or Me; R<sub>3</sub> is H, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, Me, MeO  
or NH<sub>2</sub>) in a wt.

ratio of (I) to Co salt of 2:1 to 1:2, pref. 1:1-1.5,  
together with a suitable  
vehicle and/or other additives. The Co salt increases the  
fungicidal activity  
of (I) considerably.

----- KWIC -----

Document Identifier - DID (1):

**DE 2246282 A**